Untersuchungen über isomere 2,3-Diaminocamphane

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Paul Bohny
aus Zunzgen

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

Untersuchungen über isomere 2,3-Diaminocamphane

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Paul Bohny
aus Zunzgen

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 23. Juni 1936.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn *Paul Bohny* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel am 23. Juni 1936 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über 2,3-Diaminocamphane und ein Betaïn des Camphans

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut (Organische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIX, Fasciculus Sextus. 1936.

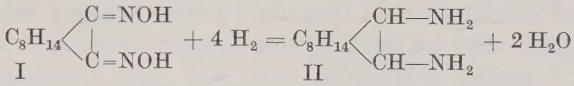
MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546701_0040

Untersuchungen über die isomeren 2,3-Diamino-camphane.

Vor 30 Jahren hat *Duden* zum erstenmal Campherchinon-dioxim mit Natrium und Alkohol zum Diaminkörper reduziert, zum Bornylen-diamin oder α-2,3-Diamino-camphan[1]). Später folgten die Reduktionen mit Natriumamalgam und auf elektrolytischem Wege[2]).



Bei der katalytischen Hydrierung mit Nickelkatalysator hatten wir keinen Erfolg[3]). Wir haben nun gefunden, dass, wenn man das Dioxim mit Aluminiumamalgam in Ätherlösung reduziert, eine isomere Base entsteht, das β-2,3-Diamino-camphan. Bei der Hydrierung des Dioxims entstehen zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome, so dass im ganzen vier diastereoisomere Formen des Diamins auftreten können. Die beiden Diamine unterscheiden sich ziemlich bedeutend von einander nach ihren physikalischen Eigenschaften. (Vgl. Tabelle B im experimentellen Teil.) Unser neues β-Diaminocamphan ist zweifellos einheitlich, wie eine genaue Untersuchung, fraktionierte Krystallisation des Diacetylderivates und des Oxalates zeigte.

Dagegen steckt in dem α-Diamin von *Duden* noch ein zweites Isomeres, wie das von diesem Forscher schon festgestellt worden ist, indem er daraus zwei verschiedene Diacetylderivate erhalten konnte. Wir können diesen Befund bestätigen, allerdings fanden wir etwas andere Resultate. Das Hauptprodukt der Acetylierung war nach unsern Versuchen ein sehr schön krystallisierender, hochschmelzender Körper (Smp. 309°), den *Duden* offenbar nicht gefunden hat. Daneben erhielten wir eine kleine Menge eines leichter löslichen Körpers von viel niedrigerem Schmelzpunkt (250°), der mit einem der beiden von *Duden* gefundenen Diacetate übereinstimmen dürfte. Die sehr mühsame, fraktionierte Krystallisation des oxalsauren Salzes (neutrales Oxalat) ergab schliesslich zwei extreme Fraktionen, eine schwerer lösliche vom Smp. 251—255° und die am leichtesten lösliche (229—230°). Indessen war die Trennung so mühevoll und die Ausbeute an dem leichtlöslichen Körper eine so geringe, dass wir auf eine Reindarstellung der beiden Oxalate verzichteten. Die Ver-

[1]) C. **1905**, II, 176. [2]) D.R.P. 160 130.

[3]) Es bildeten sich schwerlösliche rote Nickelkomplexe (wahrscheinlich mit Dioxim).

suche, aus dem schön krystallisierenden, hochschmelzenden Diacetylderivat die freie Base zu gewinnen, schlugen fehl, da mit Alkalilauge keine Verseifung und mit Salzsäure nach langem Kochen nur wenig des verseiften Produktes erhalten werden konnte.

α- und β-Diamin geben häufig genau dieselben Derivate, wie z. B. das Pikrat, Dibenzoylderivat, Di-p-nitrobenzoylderivat. Es scheint, dass das β-Diamin unter gewissen Bedingungen in das α-Diamin übergeht, so z. B., wenn man den Di-phenyl-thioharnstoff der β-Base häufig aus heissem Alkohol umkrystallisiert, so geht er über in das Derivat des α-Diamins.

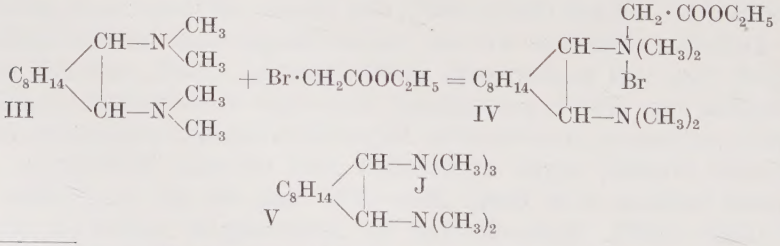
Beim Betrachten der Zusammenstellung (Tabelle B, S. 1319) hat man ein etwas seltsames Bild von diesen Übergängen. So müsste man z. B. annehmen, das α-Diamin von *Duden* bestünde zum grossen Teil aus dem neuen β-Diamin, weil das eine Diacetylderivat der α-Verbindung identisch ist mit dem Diacetyl-β-Diamin.

Aber die Sache liegt dort wohl eher so, dass das neue β-Diamin, das ja seine Darstellung dem Arbeiten in neutralem Medium verdankt, sich häufig unter dem Einfluss verschiedener Reagenzien in das stabilere α-Derivat umlagert, so die Umlagerung des Phenylthioharnstoffes.

So ist es wohl wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid das Diacetylderivat des neuen β-Diamins übergeht in das Diacetylderivat des α-Diamins.

Wir verweisen ferner auf das Verhalten der Tetramethylderivate (Tabelle A), welche sich sehr leicht in guter Ausbeute unter Verwendung von Dimethylsulfat darstellen lassen.

Die Siedepunkte sind fast die gleichen, doch die spezifischen Drehungen sehr verschieden, die Drehung ist aber in solchen Fällen das wichtigste Kriterium. Das Monojodmethylat V[1]) des einen ist anscheinend identisch mit dem des andern, dafür zeigen aber die Betain-bromwasserstoffsauren Salze (IV) wieder starke Drehungsunterschiede.

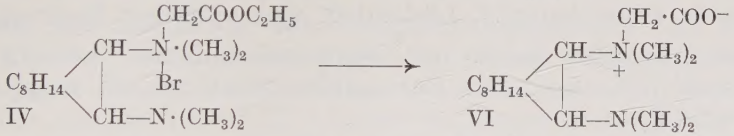


[1]) Nach *A. W. Hofmann*, J. **1859**, 387, reagiert Tetramethyl-äthylendiamin sofort mit zwei Mol Methyljodid; während über Anlagerung von Methyljodid an Tetramethyl-o-phenylendiamin keine Angaben in der Literatur zu finden sind, geben die entsprechenden para- und meta-Verbindungen sowohl Mono-, wie Di-jodmethylate. *Wurster*, B **12**, 526 (1897); *Hofmann*, C. r. **56**, 994, J. **1863**, 422.

Tabelle A.

Derivat	Smp. α	Smp. β	Lösung	%	spezifische Drehung α	spezifische Drehung β
Tetramethyldiamin	122° [1][2]	125° [1]	—	100	+ 16,8°	+ 29,2°
Mono-pikrat . . .	161°	161–164°				
Mono-jodmethylat	217° prism. Nadeln	218° sechseck. Platten	Wasser und Alkohol (1 : 1)	5	+ 3,7°	+ 3,3°
Betain-hydrobromid .	155° [3] 170°	159° [3] 170°	Wasser	10	+ 15,9°	+ 28,6°
Betain	176°	177°	Wasser	10	+ 5,6°	+ 10,7°

Die Anlagerung von Bromessigester an Tetramethyldiamine scheint bisher nur wenig studiert worden zu sein[4]). Bei unseren Versuchen mit den beiden stereoisomeren Camphan-diaminen lagerte sich nur ein Mol Bromessigester an. Die beiden Betain-bromhydrate (IV) und die Betaine (VI) zeigen, wie oben angegeben, fast ungefähr denselben Schmelzpunkt, aber deutlich verschiedene optische Drehungen. Aus den Anlagerungsprodukten an das α und β-Tetramethyldiamin (III) wurden mit Silberoxyd die Betaine (VI) selbst dargestellt.



In ihren Arbeiten über Betaine der Campherreihe finden *Rupe* und *Flatt*[5]) und *Rupe* und *Martin*[6]), dass das Betain selbst stärker dreht als sein bromwasserstoffsaures Salz, während in unserm Falle die Sache umgekehrt liegt. Dieses Betain hat in der Tat eine eigentümliche Konstitutionsformel, da hier neben der Dipolgruppe des Betains in Nachbarstellung die starkbasische tertiäre Aminogruppe sich befindet.

Im übrigen verhalten sich die beiden Basen häufig ganz anders als etwa ein aromatisches ortho- oder ein aliphatisches 1,2-Diamin. Die meisten Versuche wurden mit dem neuen β-Diamino-camphan

[1]) Sdp.$_{12\ mm}$.

[2]) Eine zweite Base, Sdp.$_{12\ mm}$ 165°.

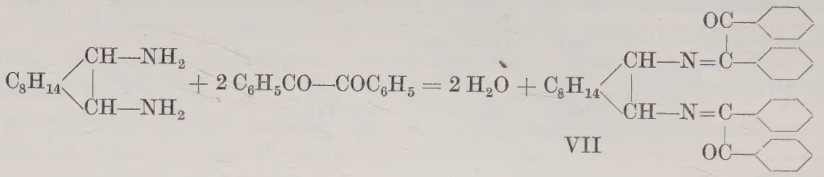
[3]) Sinterungspunkt.

[4]) *Clarke*, Soc. **101**, 1807 (1912); **103**, 1694 (1913); M. **32**, 313 (1911) und *K. A. Hofmann*, A. **386**, 314 (1911).

[5]) Helv. **14**, 1007 (1931).

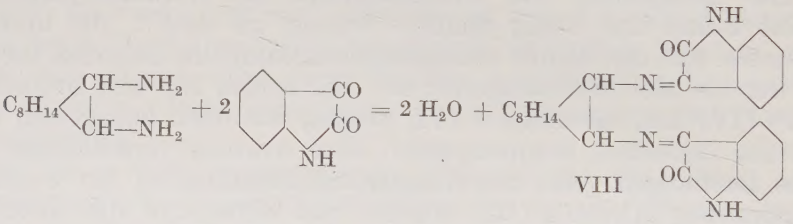
[6]) Helv. **17**, 1263 (1934).

gemacht. Dieses gibt z. B. mit Benzil nicht ein Dihydro-pyrazin (Chinoxalin-Reaktion), sondern ein Kondensationsprodukt von der Art der *Schiff*'schen Basen mit einer Molekel Base und zwei Molekeln Benzil, das gemäss der Analyse die Formel VII haben dürfte.



VII

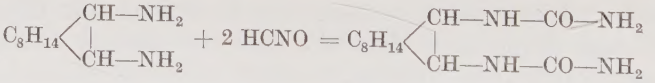
Das gleiche ist der Fall, wenn man versucht, die beiden Basen mit Isatin zu kondensieren[1]). Man erhält hier zwei isomere Körper, indem sich ebenfalls zwei Molekel Isatin[1]) mit einer Basenmolekel kondensieren, von der wahrscheinlichen Formel VIII.



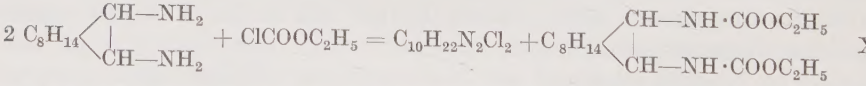
VIII

Die beiden Verbindungen unterscheiden sich wesentlich voneinander in Schmelzpunkt, Löslichkeit und optischer Drehung.

Das β-Diamin liefert mit Isocyansäure einen zweifachen Harnstoff (IX) und mit Chlorkohlensäure-ester ein doppeltes Urethan (X).

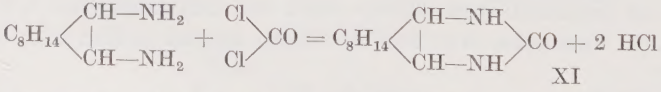


IX



X

Phosgen gibt mit dem β-Diamin ein Dihydro-imidazolon (XI).



XI

Über die Einwirkungsprodukte von Äthylenoxyd auf diese Diamine wird später berichtet werden, ebenso über die Kondensation mit Campherchinon.

---

[1]) Über Kondensation von o-Phenylendiamin mit Isatin s. B. **34**, 1113 (1901).

Experimenteller Teil.

Reduktion von Campherchinon-dioxim mit Aluminiumamalgam zu β-Diamino-camphan.

8 g Aluminiumamalgam[1][2]) werden auf einmal zu 0,1 Mol (= 20 g) ganz reinem Campherchinon-dioxim[3][4]), das in einem Dreihalskolben mit Kühler in 200—300 cm³ absolutem Äther gerührt wird, zugegeben. Man gibt zuerst vorsichtig tropfenweise, später in grössern Portionen und längern Zeitabständen Wasser zu, im ganzen 48 cm³.

Es sollte immer eine gleichmässige Wasserstoffentwicklung vorhanden sein und der Äther zeitweilig schwach zum Sieden kommen. Nach acht Stunden ist alles Amalgam umgewandelt. Die klare Ätherschicht wird abgegossen, der graue, voluminöse Niederschlag auf einer Nutsche abgesaugt, mit frischem Äther gewaschen und nachher im *Soxhlet*-Apparat zwölf Stunden mit Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen, die sorgfältig vor dem Kohlendioxyd der Luft geschützt werden müssen, werden mit Kaliumhydroxyd getrocknet.

Nach Vertreiben des Äthers sublimieren bei 12 mm und 124° weisse, Farnblatt-ähnliche, weiche Krystalle vom Smp. 148—149°. Das erste Drittel geht gewöhnlich als weisser Flaum, der Rest jedoch eher wachsartig und am Schluss durchsichtig über. Die Ausbeute beträgt 16,5 g oder 95% (0,8 g Dioxim können zurückgewonnen werden). $[\alpha]_D^{20} + 10{,}655°$ (10% Benzollösung dreht im Dezimeterrohr + 0,95°, $d_4^{20} = 0{,}8868$). — Auch bei vollkommenem Luftabschluss zerfliesst die Base nach monatelangem Stehen.

Bei der Reduktion von Campherchinon-dioxim mit Natrium und Alkohol[5]) erhält man Ausbeuten bis zu 94% an Diamin[6])[7]) (Sdp. nach *Duden* 246°). Dieses destilliert unter 12 mm Druck zwischen 133 und 136°. $[\alpha]_D^{20} + 14{,}98°$ (in Benzol zu 10%, $d_4^{20} = 0{,}8880$ dreht es im Dezimeterrohr $\alpha_D^{20} + 1{,}33°$. Der Geruch ist stark basisch, eher widerlich und erinnert etwas an Leinöl.

β-Diaminocamphan-dichlorhydrat.

Frisch sublimierte β-Diaminocamphan-Base in absolutem Äther gelöst gibt mit ätherischer Salzsäure unter Eiskühlung einen weissen Niederschlag. Dieser wird mit Äther gewaschen, unter Calciumchlorid-Abschluss abgesaugt und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Aus absolutem Alkohol ist das Chlorhydrat nicht umkrystallisierbar, da es als feines Pulver durchs Filter geht. Aus Sprit krystallisiert es in tetragonalen Platten. Es ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In Essigester gelöst, kann es mit Äther als reines Produkt gefällt werden.

---

[1]) C. **1934**, II, 3112 und *Cerchez* und *Dumitresco*, Bl. [5] **1**, 852 (1934).
[2]) *Rupe* und *Kussmaul*, Helv. **11**, 526 (1928).
[3]) *O. Manasse*, B. **26**, 243 (1893).
[4]) *Forster*, Soc. **83**, 514 (1903).
[5]) D.R.P. 160 130 und *Duden*, C. **1905**, II, 178.
[6]) *Claisen* und *Manasse*, A. **274**, 71 (1893).
[7]) *Duden* und *Pritzkow*, B. **32**, 1538 (1899).

4,890 mg Subst. gaben 8,925 mg CO_2 und 4,080 mg H_2O
3,653 mg Subst. gaben 0,377 cm³ N_2 (17°, 721 mm)
4,542 mg Subst. gaben 5,410 mg AgCl

$C_{10}H_{22}N_2Cl_2$	Ber. C 49,77	H 9,20	N 11,62	Cl 29,42%
	Gef. „ 49,78	„ 9,33	„ 11,53	„ 29,46%

Mit Tetrachloro-aurisäure gibt das Chlorhydrat in salzsaurer Lösung ein gelbes, aus Wasser leicht krystallisierendes Mono-tetrachloro-auriat[1]), das sich bei 204—205° zersetzt.

0,1349 g Subst. gaben 0,0524 g Au

$C_{10}H_{21}N_2AuCl_4$	Ber. Au 38,80	Gef. Au 38,84%

Hexachloroplatesäure gibt ein gelbliches, in Wasser schwer lösliches Derivat, das sich bei 251° zersetzt. Das Mercurichlorid-Doppelsalz ist weiss und in Wasser schwer löslich. Mit Kaliumrhodanid entsteht ein in Wasser sehr leicht lösliches Rhodanid.

β-Diamino-camphan-diperchlorat.

Mit einem Mol β-Diamin, in wenig absolutem Alkohol gelöst, fällen zwei Mol (60-proz.) Perchlorsäure ein weisses Perchlorat, das in Wasser, kaltem Alkohol und in Alkohol-Essigester (1 : 2) leicht löslich ist. In absolutem Essigester gelöst, ist es mit absolutem Äther als weisses, amorphes Pulver fällbar, das sich bei 267° zersetzt. Das Perchlorat ist explosiv und schwer verbrennbar.

5,144 mg Subst. gaben 0,335 cm³ N_2 (19,5°, 742 mm)
4,879 mg Subst. gaben 3,820 mg AgCl

$C_{10}H_{22}O_8N_2Cl_2$	Ber. N 7,59	Cl 19,21%
	Gef. „ 7,42	„ 19,37%

β-Diamino-camphan-oxalat.

Versetzt man die in Alkohol gelöste freie Base mit kaltgesättigter wässriger Oxalsäurelösung bis zur sauren Reaktion, so fällt ein aus Wasser + Alkohol umkrystallisierbares Oxalat vom Smp. 245° aus. In Alkohol ist es schwerer löslich als in Wasser, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Es krystallisiert in langen, flachen, prismatischen Nadeln.

4,495 mg Subst. gaben 9,305 mg CO_2 und 3,465 mg H_2O
3,231 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N_2 (16°, 723 mm)

$C_{12}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 55,77	H 8,59	N 10,85%
	Gef. „ 55,46	„ 8,62	„ 10,65%

α-Diamino-camphan-oxalate.

α-Diamin wird in wenig Alkohol gelöst und dazu kaltgesättigte Oxalsäurelösung gegeben. Einerseits wird das gebildete Oxalat fraktioniert krystallisiert und anderseits das Filtrat eingedampft und ebenfalls fraktioniert krystallisiert. Als Lösungsmittel dienen Alkohol und Wasser zu gleichen Teilen. Aus den Mutterlaugen kann durch weitere Zugaben von Alkohol Oxalat gefällt werden.

Nach dem Schmelzpunkt sind vier nicht eindeutig verschiedene Fraktionen zu trennen:

I. 229—230° II. 238° III. 245° IV. 251—255°

(eine minimale Menge schmilzt bei 275° und zeigt sternförmige, körnige Krystallformen). Die Oxalate krystallisieren in Nadelbüscheln. — Dass mindestens zwei isomere Salze vorliegen, zeigen die Drehungen der D-Linie, die für die zwei extremen Fraktionen I und IV (in 8,2-proz. wässriger Lösung) + 0,65° I und + 0,31° IV betragen (Dezimeterrohr).

[1]) Nach *Strack* und *Schwaneberg*, B. **68**, 1638 (1935), reagierten Diamine häufig mit einem Mol Tetrachloro-aurisäure, vgl. auch Diss. *Tommasi*, Basel 1937.

β-Diamino-camphan-dipikrat.

In 15 cm³ Alkohol werden 1 g sublimierte Base und 2,7 g Pikrinsäure zusammengebracht. Zu dieser Lösung wird Wasser zugegeben bis zur leichten Trübung. Nach längerem Stehen krystallisieren flache Prismennadeln. Sie sind in Wasser schwerer löslich als in Alkohol und lassen sich aus letzterem gut krystallisieren. Das Pikrat schmilzt bei 231° unter Zersetzung.

2,223 mg Subst. gaben 0,349 cm³ N_2 (20°, 735 mm)
$C_{22}H_{26}O_{14}N_8$ Ber. N 17,89 Gef. N 17,70%

Das Dipikrat der α-Base schmilzt zwischen 227 und 232°. Auch die leichtestlösliche Fraktion zeigt die gleiche Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt[1]).

2,571 mg Subst. gaben 0,407 cm³ N_2 (19,5°, 737,5 mm)
$C_{22}H_{26}O_{14}N_8$ Ber. N 17,89 Gef. N 17,93%

Citrat des *β*-Diaminocamphans.

Das Citrat ist sehr leicht löslich; die Lösung fluoresziert. In Wasser + Alkohol 1 : 1 heiss gelöst, krystallisiert es nach langem Stehen an der Glaswand aus. Beim Erhitzen beginnt es sich bei 195° aufzublähen, man beobachtet gitterförmige Struktur.

6,751 mg Subst. gaben 13,155 mg CO_2 und 4,700 mg H_2O
4,175; 3,195 mg Subst. gaben 0,285; 0,218 cm³ N_2 (19°, 738 mm; 22°, 732 mm)
$C_{16}H_{28}O_7N_2$ Ber. C 53,30 H 7,83 N 7,78%
Gef. „ 53,10 „ 7,79 „ 7,75; 7,61%

Diacetyl-α-diamino-camphane.

Zu 20 g α-Diamin werden unter Eiskühlung 25 cm³ Essigsäureanhydrid langsam zugegeben (1:2 Mol), worauf noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die Essigsäure wird im Vakuum abdestilliert und das verbleibende Essigsäure-anhydrid mit wenig Wasser zerstört.

21 g bleiben ungelöst und werden aus 250 cm³ Alkohol umkrystallisiert. Das Diacetylderivat bildet körnige, weisse Krystalle vom Smp. 308—309°; $[\alpha]_D^{20} + 17{,}9°$ (10-proz. Lösung in 80-proz. Ameisensäure, $d_4^{20} = 1{,}1836$, im Dezimeterrohr dreht $+2{,}00°$). Eine scheinbar leichter lösliche Fraktion zeigt den Smp. 308° und $[\alpha]_D^{20} + 18{,}1°$. Die Krystalle sind sehr schwer löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Butylalkohol, Essigester und Chloroform, leichter löslich (jedoch weniger als 5%) in 50-proz. Essigsäure, leicht löslich in 80-proz. Ameisensäure (aus dieser kann es mit Wasser unverändert in schönen Krystallnadeln wieder erhalten werden).

Mit Natronlauge ist das Diacetylderivat nicht spaltbar, auch mit Salzsäure (d = 1,19) + Wasser (1:1) wird es nach langem Kochen nur zum Teil verseift. Der Rest bleibt unverändertes Diacetylderivat.

Der in Wasser leicht lösliche Teil enthält nach dem Eindampfen 7,5 g öliges Diacetylderivat, das durch Waschen mit Aceton oder Benzol zum Krystallisieren gebracht werden kann. Es ist ein zweites

[1]) Wie schon erwähnt, ist das α-Diamin sterisch nicht einheitlich.

Diacetylderivat, wässriger Alkohol und andere organische Lösungsmittel lösen leicht. Aus Wasser umkrystallisiert, erhält man centimeterlange, flache, weisse Nadeln vom Smp. 247,5—250°. $[\alpha]_D^{20} + 19{,}5°$ (in Ameisensäure ($d_4^{20} = 1{,}1790$) im 0,5 dm-Rohr dreht es $+ 1{,}18°$). Die letzten Reste ergeben ein hygroskopisches Produkt.

Diacetyl-diamino-camphan vom Smp. **250°**:

5,220 mg Subst. gaben 12,795 mg CO_2 und 4,545 mg H_2O
3,290 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N_2 (18°, 737 mm)

$C_{14}H_{24}O_2N_2$	Ber.	C 66,61	H 9,59	N 11,11%
	Gef.	„ 66,97	„ 9,77	„ 11,31%

Diacetyl-diamino-camphan vom Smp. **309°**:

4,624 mg Subst. gaben 11,280 mg CO_2 und 3,990 mg H_2O
3,750 mg Subst. gaben 0,370 cm³ N_2 (18°, 738 mm)

$C_{14}H_{24}O_2N_2$	Ber.	C 66,61	H 9,59	N 11,11%
	Gef.	„ 66,53	„ 9,65	„ 11,24%

Diacetyl-β-diamino-camphan.

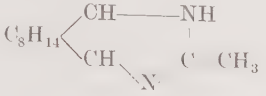
Diacetyl-β-diamino-camphan wird auf die gleiche Weise dargestellt wie das α-Derivat. Es ist einheitlich, krystallisiert regelmässig und schmilzt bei 307°. In Ameisensäure im 0,5 dm-Rohr ($d_4^{20} = 1{,}1817$) zeigte es $\alpha_D^{20} + 0{,}71°$ oder die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} + 17{,}6°$.

Es dürfte wohl mit dem bei 308—309° schmelzenden γ-Diacetylderivat des α-Diamins identisch sein. Dagegen liegt trotz der fast gleich grossen spezifischen Drehung im leicht löslichen, bei 250° schmelzenden α-Diacetylkörper eine isomere Verbindung vor.

4,420; 4,634 mg Subst. gaben 8,390; 11,330 mg CO_2 und 3,020; 4,050 mg H_2O
4,405; 4,369 mg Subst. gaben 0,433; 0,425 cm³ N_2 (20,4°, 735 mm; 18°, 731 mm)

$C_{14}H_{24}O_2N_2$	Ber.	C 66,61	H 9,59	N 11,11%
	Gef.	„ 66,68; 66,90	„ 9,77; 9,88	„ 11,07; 10,99%

Ein Methylimidazol von der Formel XII



$C_{12}H_{20}N_2$ verlangt C 74,93 H 10,49 N 14,58

Ein Versuch, mit einem Mol Diamin und einem Mol Acetylchlorid das Imidazolderivat darzustellen, ergab das gleiche Diacetylderivat und daneben noch freie Base und essigsaures Salz: Zu 3 g Diamin in 15 cm³ Eisessig und etwas mehr als 2 g Natriumacetat werden langsam unter Schütteln 1,4 g Acetylchlorid, mit 10 g Eisessig verdünnt, zugetropft. Die Lösung trübt sich. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Ammoniak versetzt; es bildet sich das Diacetylderivat vom Smp. 307°.

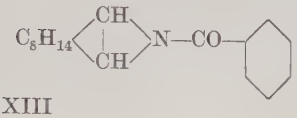
Dibenzoyl-β-diamino-camphan.

3 g β-Diamin und 2,5 g Benzoylchlorid (je zwei Mol) werden in absolutem Äther vorsichtig unter Kühlung zusammengebracht. Das Reaktionsprodukt wird ausgeäthert. Als Hauptteil der Benzoylierung bleiben 4,5 g ätherunlösliches Dibenzoyl-diamino-camphan und Diamin-chlorhydrat zurück. Das Gemisch wird mit wenig Wasser erwärmt, aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Eindampfen das β-Diamin-dichlorhydrat aus. Der wasserunlösliche Körper (β-Dibenzoylderivat), aus Alkohol umkry-

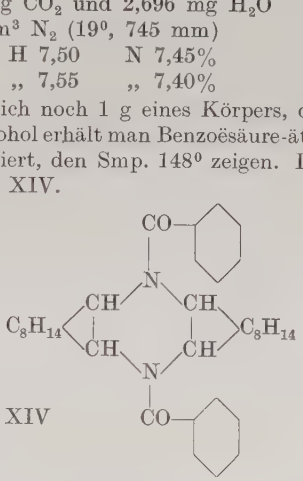
stallisiert, gibt kurze, feine, spitzige Flaumnadeln vom Smp. 276°. Das α-Derivat hat denselben Schmelzpunkt (Mischsmp. 275°).

3,995 mg Subst. gaben 11,215 mg CO_2 und 2,696 mg H_2O
4,214 mg Subst. gaben 0,272 cm³ N_2 (19°, 745 mm)
$C_{24}H_{28}N_2O_2$ Ber. C 76,55 H 7,50 N 7,45%
Gef. „ 76,56 „ 7,55 „ 7,40%

Im Ätherauszug der Benzoylierung findet sich noch 1 g eines Körpers, der noch nach Benzoylchlorid riecht. Durch Zusatz von Alkohol erhält man Benzoësäure-äthylester und weisse Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 148° zeigen. Die Analysenresultate passen auf die Formeln XIII und XIV.



XIII



XIV

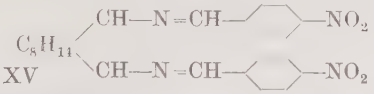
Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung spricht für die Formel XIII. Die Base konnte nicht ganz rein gewesen sein oder es hat eine Ammoniakabspaltung stattgefunden, wie das bei Isoborneolderivaten unter gewissen Bedingungen möglich wäre[1]). Der Körper ist weder in Säuren noch in Laugen, noch in Wasser löslich, und enthält kein Halogen.

4,917; 3,684; 3,546 mg Subst. gaben 14,190; 10,757; 10,278 mg CO_2 und 3,880; 3,078; 2,922 mg H_2O
5,377; 6,146; 5,995 mg Subst. gaben 0,255; 0,287; 0,279 cm³ N_2 (17°, 745 mm; 16°, 739 mm; 17°, 743 mm)
$C_{17}H_{21}ON$ ($C_{34}H_{42}O_2N_2$) Ber. C 79,95 H 8,29 N 5,49%
Gef. „ 78,71; 79,64; 79,06 „ 8,83; 9,35; 9,22 „ 5,47; 5,36; 5,36%
3,27 mg Subst. in 60,187 mg Campher, Schmelzpunktserniedrigung 9°.
$C_{17}H_{21}ON$ Mol.-Gew. Ber. 255 Gef. 240

Die auf gleiche Weise dargestellten p-Nitrobenzoylderivate bilden krystallisierte Körper vom Smp. 276° (Misch-Smp. 276°).

4,852 mg Subst. gaben 10,960 mg CO_2 und 2,480 mg H_2O
2,370 mg Subst. gaben 0,250 cm³ N_2 (21°, 745 mm)
$C_{24}H_{26}O_6N_4$ Ber. C 61,77 H 5,62 N 12,02%
Gef. „ 61,61 „ 5,72 „ 12,01%

Di-p-nitrobenzal-β-diamino-camphan.



XV

1 g Diamin zu 2 g p-Nitrobenzaldehyd gefügt, der in 10 cm³ absoluten Alkohols heiss gelöst ist, gibt fast sofort einen krystallinen Niederschlag, der im Eiskasten immer fester wird. Aus der Mutterlauge lassen sich noch kleine Mengen durch Eindampfen im Vakuum und Aufnehmen in Alkohol isolieren. Aus Alkohol umkrystallisiert,

[1]) *Bouchardat* et *Lafont*, C. r. **118**, 248 (1894) (Wasserabspaltung aus Isoborneol mit P_2O_5).

bildet das Di-p-nitrobenzalderivat in verdünnter Salzsäure und Wasser unlösliche, weisse Nadeln, die sehr fein und leicht sind und bei 170° schmelzen. Ausbeute 2,7 g = 96%. Konz. Salzsäure spaltet das Kondensationsprodukt auf. Der dabei zurückgewonnene p-Nitrobenzaldehyd wurde in langen Nadeln zurückerhalten vom Smp. 106° (Mischsmp. 105°).

4,954 mg Subst. gaben 12,070 mg CO_2 und 2,670 mg H_2O
4,720 mg Subst. gaben 0,535 cm³ N_2 (19°, 742 mm)
$C_{24}H_{26}O_4N_4$ Ber. C 66,32 H 6,03 N 12,90%
Gef. „ 66,45 „ 6,03 „ 12,94%

Die analoge Kondensation mit Anisaldehyd ergab ebenfalls einen in verdünnter Salzsäure unlöslichen, in Wasser schwerlöslichen Körper, der aber immer nur als zähe Masse erhalten werden konnte. Das Gleiche gilt für das Benzalderivat, das selbst bei 12 mm Druck bei 212° (Luftbadtemperatur 255°) nur als öliges Produkt von fruchtartigem Geruch (ähnlich frisch geschnittenem Gras) erhalten wurde. Aus allen organischen Lösungsmitteln kommt der Körper als Öl heraus.

Kondensation des β-Diamino-camphans mit Benzil (Formel VII).

Ein Mol β-Diamin (1 g) und ein Mol Benzil (1,3 g) ergaben bei einstündigem Kochen in absolutem Alkohol bei Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat vorerst nur eine Dunkelfärbung. Nach längerem Stehen sammelte sich am Boden des Reaktionsgefässes eine teigige Masse an. Durch Zugabe von Wasser fiel ein weisses, mehliges, amorphes Pulver aus, das in Alkohol leicht löslich war, doch liess es sich aus absolutem Alkohol umkrystallisieren. Am Licht färbte sich die Lösung violett, und die Flüssigkeitsränder gaben leicht dunkle Schmieren. Die Krystalle kleben stark an den Glaswänden, sind schön weiss, färben sich jedoch mit der Zeit an der Luft gelblich. Smp. 190°. Ausbeute 1,7 g. Wie die Analysen zeigten, wurde an Stelle eines Dihydro-pyrazins das Kondensationsprodukt mit zwei Mol Benzil erhalten. Durch Kochen mit Salzsäure lässt sich Benzil (Smp. 96°) leicht abspalten.

4,612; 4,162 mg Subst. gaben 13,950; 12,575 mg CO_2 und 2,805; 2,515 mg H_2O
5,700 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N_2 (16,7°, 742 mm)
$C_{38}H_{36}O_2N_2$ Ber. C 82,57 H 6,57 N 5,07%
Gef. „ 82,50; 82,40 „ 6,80; 6,76 „ 5,06%
Das Dihydropyrazin $C_{24}H_{26}N_2$ hätte ergeben C 84,66 H 7,11 N 8,24%

Kondensation des β-Diamino-camphans mit Isatin (Formel VIII).

8,5 g sublimiertes β-Diamino-camphan, 8,5 g Borsäure in 50 cm³ Eisessig[1]) einerseits, und 15 g Isatin mit 12 g Borsäure in 150 cm³ Eisessig anderseits werden heiss gelöst und mit weiteren 20 cm³ Eisessig bei 70—80° unter Rühren zusammengebracht. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die, mit warmem Wasser gewaschen, sich in Ammoniak violett lösen. Es sind 8 g von unverändertem

[1]) *R. Kuhn* und *F. Weygand*, B. **68**, 1282 (1935), vgl. dort die übrige Literatur.

Isatin, die durch Farbe, Verhalten, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und violettes Ammoniumsalz charakterisiert wurden. Aus dem warmen Waschwasser krystallisiert Borsäure in leicht rosa gefärbten Blättchen. Das Filtrat wurde mit konz. Ammoniak unter Eiskühlung neutralisiert. Zuerst schied sich ein wenig brauner, schmieriger Körper ab. Bei weiterem Hinzufügen von Ammoniak fiel das hellgelbe, flockige Reaktionsprodukt aus, das getrocknet 11 g wog. Erneutes Umfällen mit 50-proz. Essigsäure und Ammoniak ist verlustreich und gibt nur noch 7,5 g Kondensationsprodukt. Mit absolutem Alkohol gewaschen, ist der Körper ein feines, hellgelbes Pulver, das aus Benzol + Benzin, wässrigem Alkohol oder Aceton umkrystallisiert werden kann. Keines dieser Lösungsmittel löst mehr als 5%. In Dioxan dagegen ist der Körper leicht löslich und fällt daraus mikrokrystallin aus. Er zersetzt sich bei 234°. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure kann Isatin sofort abgespalten werden, es wurde durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Krystallform identifiziert. Eine 5-proz. Dioxanlösung ($d_4^{20} = 1{,}0410$) zeigte im Dezimeterrohr folgende Drehungen:

für	NaD 5993	Ca 6162	HC 6563 Å.E.	
α^{20}	+ 0,24°	+ 0,21°	+ 0,17°	oder
$[\alpha]^{20}$	+ 9,2°	+ 8,1°	+ 6,5°	spezifische Drehung

Die Punkte, in einem Koordinatensystem aufgetragen, liegen auf einer Geraden.

4,988; 5,065 mg Subst. gaben 13,305; 13,490 mg CO_2 und 2,750; 2,820 mg H_2O
2,570 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N_2 (18°, 744 mm)

$C_{26}H_{26}O_2N_4$	Ber. C 73,20	H 6,15	N 13,15%
	Gef. „ 72,75; 72,64	„ 6,17; 6,23	„ 13,14%

Das Kondensationsprodukt mit einem Mol Isatin ($C_{18}H_{21}N_3$) hätte die Zusammensetzung C 77,37, H 7,56, N 15,05%. Versuche, den Körper in neutraler Lösung oder in Eisessig und Essigsäure ohne Borsäurezusatz darzustellen, ergaben schlechte Ausbeuten und schmierige Produkte.

Das Reaktionsprodukt des α-Diamins mit Isatin gibt, auf dieselbe Weise dargestellt, einen mehr gelbbraun gefärbten Körper vom Zersp. 194°, der mit Isatin einen Mischsmp. von 155° zeigt. Sein Verhalten jedoch ist gleich dem des aus β-Diamin dargestellten Produktes.

In der 5-proz.-Dioxanlösung ($d_4^{20} = 1{,}038$), die dunkler rot ist, konnte im 0,5-Dezimeterrohr nur die C-Linie des Wasserstoffspektrums (6563 Å.E.) gemessen werden zu $\alpha_C^{20} = 0{,}38°$. Dort zeigt der Körper die spezifische Drehung $[\alpha]_C^{20} = 14{,}65°$ [1]).

[1]) Hier muss ein Irrtum berichtigt werden, in dem seinerzeit *Stöcklin* (Helv. **7**, 566 (1924)) und besonders *Kersten* (Helv. **9**, 578 (1926)) befangen waren, die glaubten, beim Nitrieren von Isatin mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäure ein neues 6-Nitroisatin vom Smp. 244° erhalten zu haben, da *Baeyer* (B. **12**, 1312 (1882)) für das von ihm

5,459; 5,278 mg Subst. gaben 14,600; 13,560 mg CO_2 und 3,240; 3,000 mg H_2O
2,195 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N_2 (18°, 741 mm)

$C_{26}H_{26}O_2N_4$	Ber. C 73,20	H 6,15	N 13,15%
	Gef. „ 72,94; 70,07	„ 6,64; 6,36	„ 13,08%

Di-phenyl-thioharnstoff aus β-Diamin.

Zu einem Mol β-Diamin (2 g) in absolutem Alkohol werden zwei Mol Phenylsenföl (3,5 g) zugegeben, wobei sich die Lösung erwärmt; sie wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen fällt der Thioharnstoff feinkrystallisiert aus. Abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 187°.

Er bildet flache, unregelmässig sechseckige Platten. In der Kälte dargestellter Di-phenyl-thioharnstoff schmilzt bei 187°. Der auf dieselbe Weise dargestellte Di-phenyl-thioharnstoff des α-Diamins hat den Smp. 178—179° und bildet ebenfalls unregelmässige sechseckige Platten. Wird der Phenylthioharnstoff aus dem β-Diamin vom ursprünglichen Smp. 187° mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, so geht der Schmelzpunkt allmählich herunter bis zum Schmelzpunkt des α-Diaminoderivates von 178—179°. Ein Mischschmelzpunkt der bei 187° und 178° schmelzenden Stoffe liegt bei 179—180°.

Körper vom Smp. 187°:

3,303 mg Subst. gaben 7,965 mg CO_2 und 2,005 mg H_2O
2,315 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N_2 (19°, 730 mm)
18,395 mg Subst. gaben 20,070 mg $BaSO_4$

$C_{24}H_{30}N_4S_2$	Ber. C 65,70	H 6,90	N 12,78	S 14,63%
	Gef. „ 65,77	„ 6,79	„ 12,95	„ 14,98%

Mit Phenylisocyanat erhielten wir ein Carbamid, das bis 260° unzersetzt bleibt und in Wasser sehr schwer löslich ist.

Di-harnstoff des β-Diamino-camphans[1]) (Formel IX).

Löst man 6 g β-Diamin-chlorhydrat in 5—10 cm³ Wasser und gibt dazu mehr als zwei Mol Kaliumisocyanat (ca. 1 g), so beobachtet man (nach längerem Stehen unter zeitweiligem Umrühren) zunächst eine Trübung; später setzt sich allmählich am Boden eine zähe, gallertige Masse ab. Die wässrige Lösung des Kaliumchlorids wird abgegossen und gibt beim Eindampfen noch 0,5 g des in Wasser schwer löslichen Harnstoffs. Die gallertartige Masse wird nochmals mit wenig Wasser gewaschen und und dann im heizbaren Exsikkator getrocknet.

zuerst dargestellte 5-Nitro-isatin den Smp. 226–230° angab. Später haben *Borsche*, *Weussmann* und *Fritsche* ein Nitro-isatin vom Smp. 248—250° (B. **57**, 1149 (1926)) und *Meister, Lucius* und *Brüning*, D.R.P. 221 529 ebenfalls ein Nitro-isatin vom Smp. 248—250° erhalten. Es ist kein Zweifel, dass alle diese Nitro-isatine identisch sind, der Schmelzpunkt des *Baeyer*'schen Produktes, das offenbar nicht ganz rein war, ist zu tief angegeben, so dass auch das Nitroderivat von *Stöcklin* und von *Kersten* das *Baeyer*'sche 5-Nitro-isatin war. Herrn Prof. Dr. *Goldstein* (Lausanne) und besonders Herrn Dr. *L. Paul* (Grenzach), der die Nitrierung des Isatins monographisch für mich bearbeitete, bin ich für ihre freundlichen Hinweise sehr dankbar. *H. R.*

[1]) Vgl. *Rupe*, B. **27**, 582 (1894); **28**, 777 (1895).

Aus absolutem Alkohol krystallisieren erst bei ganz konzentrierter Lösung centimeterlange, dünne, feine Nadeln, die sich erst oberhalb 280° zersetzen. Der Harnstoff ist in Äther unlöslich, in Wasser schwer löslich und daraus umkrystallisierbar, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich. Das Präparat zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

4,661 mg Subst. gaben 9,690 mg CO_2 und 3,710 mg H_2O
1,930 mg Subst. gaben 0,377 cm³ N_2 (18°, 736 mm)
$C_{12}H_{22}O_2N_4$ Ber. C 56,65 H 8,72 N 22,04
Gef. „ 56,70 „ 8,90 „ 22,19

Di-urethan aus β-Diamino-camphan (Formel X).

Zwei Mol Diamin (5 g), in absolutem Benzol oder Äther gelöst, und zwei Mol Chlorkohlensäure-ester (3 cm³ = 3,2 g), mit demselben Lösungsmittel verdünnt, werden unter Eiskühlung vorsichtig zusammengebracht und nachher noch kurz auf dem Wasserbad erwärmt. Von dem Niederschlag, der sich schon zu Beginn der Reaktion zu bilden anfängt (3,2—3,3 g Diamin-chlorhydrat) wird abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, es bleiben 5 g eines hellen, zähen Öles zurück. Um es von weiteren Spuren von Chlorhydrat zu reinigen, wird es kurze Zeit mit Wasser erwärmt und im heizbaren Exsikkator getrocknet. Das Öl erstarrt und wird in wenig heissem Petroläther aufgenommen. Beim Erkalten fällt das Diurethan fein krystallisiert aus, in Wasser und Salzsäure ist es schwerlöslich. Es sintert bei 134° und schmilzt bei 139° zu einer klaren Flüssigkeit. Bei 12 mm destilliert es bei 158° unverändert langsam farblos über und schmilzt, nochmals aus Petroläther umkrystallisiert, wiederum bei 139°.

4,836 mg Subst. gaben 10,845 mg CO_2 und 3,860 mg H_2O
3,770; 2,880 mg Subst. gaben 0,295; 0,227 cm³ N_2 (19°, 734 mm; 19°, 734 mm)
$C_{16}H_{28}O_4N_2$ Ber. C 61,49 H 9,04 N 8,97%
Gef. „ 61,16 „ 8,93 „ 8,84; 8,90%

Einwirkung von Phosgen auf β-Diamino-camphan: Dihydro-imidazolon des β-Diamino-camphans (Formel XI).

In einer Saugflasche, die mit einem Calciumchloridrohr abgeschlossen ist, werden 7 g sublimiertes β-Diamino-camphan in absolutem Äther gelöst und mittels Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlt. Dazu wird Phosgengas im Überschuss geleitet; die Reaktion verläuft stürmisch unter Selbsterwärmung. Im Vakuum werden das Phosgen und der Äther vertrieben, es bleibt ein schneeweisses, fein mehliges Pulver zurück. Um es vom nebenbei gebildeten Diamino-camphan-chlorhydrat zu reinigen, wird es vorerst mit 10 cm³ und nochmals mit 5 cm³ Wasser gewaschen. Die wässrige Lösung reagiert sauer. Das Reaktionsprodukt, das campherähnlich riecht, ballt sich zusammen und wird zu einem zähen Teig. Im heizbaren Exsikkator unter vermindertem Druck getrocknet, bildet es ein krümeliges

Pulver (5 g), es ist das Chlorhydrat des ringförmigen Harnstoffs, des Dihydro-imidazolones. Es ist in Wasser äusserst schwer löslich, in organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht, mit Ausnahme von Äther, krystallisiert jedoch nur aus Eisessig. Das Dihydro-imidazolon wird aus dem Chlorhydrat erhalten durch längeres Schütteln mit Sodalösung und sehr viel Äther, beim Einengen der ätherischen Lösung fällt der weisse Körper äusserst feinkörnig aus. Im Wasser ballt er sich wie sein Chlorhydrat (das jedoch schwerer löslich erscheint!) ähnlich wie ausgeflockte Kolloide zusammen. Erst oberhalb 240° beginnt sich das weisse Pulver zu bräunen und zu zersetzen, während das Chlorhydrat noch oberhalb 320° unzersetzt bleibt.

Chlorhydrat:

2,415; 4,060; 2,130 mg Subst. gaben 0,250; 0,427; 0,231 cm³ N_2 (19°, 744 mm; 22°, 742 mm; 20°, 741 mm)

$C_{11}H_{19}ON_2Cl$ Ber. N 12,14 Gef. N 11,85; 11,88; 12,32%

Dihydro-Imidazolon:

3,732 mg Subst. gaben 9,295 mg CO_2 und 3,220 mg H_2O

3,711 mg Subst. gaben 0,470 cm³ N_2 (22°, 736 mm)

$C_{11}H_{18}ON_2$ Ber. C 67,99 H 9,34 N 14,34%

Gef. „ 67,93 „ 9,65 „ 14,19%

0,093 g Substanz in 0,91 g Campher, Schmelzpunktserniedrigung 19°.

$C_{11}H_{18}ON_2$ Mol.-Gew. Ber. 194 Gef. 210

Tetramethylderivat des β-Diamins (Formel III).

10 g Diamin werden in einem Kolben mit Rührer und zwei Tropftrichtern in 20 g Wasser gelöst. Unter Rühren lässt man langsam 35 g Dimethylsulfat und 20 cm³ 40-proz. Natronlauge zutropfen. Die Lösung erwärmt sich von selbst. Die Reaktion wird vorteilhaft so gehalten, dass immer der Anfang einer milchigen Trübung zu beobachten ist. Ist alles zugegeben, so wird eine Stunde auf dem Wasserbade weiter erwärmt, hierauf wird Natronlauge im Überschuss zugegeben, die Base mit Äther ausgezogen und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Unter 11 mm destilliert die Base bei 125 bis 127° als schwach gelbliches Öl über (10 g = 73%). Zur Trennung von der eventuell gebildeten sekundären Base wird diese durch Überführung in ein Nitrosamin abgetrennt. Die frisch destillierte Base wird in 2-n. Salzsäure gelöst und von geringen Spuren des aus Wasser umkrystallisierbaren gelben Campherchinons abfiltriert (Smp. und Mischsmp. 198°). Unter Eiskühlung gibt man 2-n. Natriumnitritlösung im Überschuss zu, bis nach halbstündigem Stehen die Kaliumjodid-Stärkekleister-Bläuung bleibend ist. Das in Wasser nicht leicht lösliche Dinitrosamin (2 g) wird abgesaugt, noch ca. 0,7 g werden mit Äther aus der wässrigen Lösung ausgezogen (zusammen 7%). Hierauf wird die saure Lösung alkalisch gemacht, das Tetramethyl-diamino-camphan ausgeäthert und durch Destillieren an einer Kolonne vom Äther befreit. Die Base ist mit Ätherdampf flüchtig (aber kaum flüchtig mit Wasserdampf). Sie

Tabelle B.

Derivate	Aussehen, Schmelzpunkt und Siedepunkt			Lösungsmittel	%	Spezifische $[\alpha]_D^{20}$ Drehungen		
	α I	α II[1])	β			α I	α II[1])	β
Diamin	wachsartig Sdp. 246° Sdp. 12 mm 133—136°	ölig Sdp. 246° Sdp. 12 mm 125°	Farnkraut Smp. 148° Subl. 12 mm 124°	Benzol	10	+ 15°	+ 15°	+ 10,7°
Oxalat . . .	255°	230°	245°					
Pikrat . . .	230—235°	230—232°	231°					
Chlorhydrat .	schwer löslich pulvrig	leicht löslich hygrosk.	flach tetragon					
Diacetyl-diamin .	s. l. kryst. 309°	l. l. Nadeln 250°[2])	l. l. körnig 307°	Ameisensäure	10	+ 17,9°	+ 19,5°	+ 17,6°
Dibenzoyl-diamin	Nadeln 277°	276°	spitze Nadeln 276°					
Di-phenyl-thioharnstoff . . .	178—179°	geht über in	187°					
Isatin-Derivat . .	braun 194°		gelb 234°	Dioxan	5	D Ca C – 14,7°		+ 9,2° + 8.1° + 6,5°
Tetramethyl-diamin	Sdp. 12 mm 122°	(165°)	125°		100	+ 16,8°		+ 29,2°

[1]) Derivate der zweiten isomeren Base.
[2]) *Duden:* Smp. 246° und 253°.

destilliert nun bei 11 mm als farbloses Öl bei 126°. Sie riecht süsslich-basisch (Fischgeruch, oft auch ähnlich Methylamin), ist in organischen Lösungsmitteln und in Säuren sehr leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Die Base ohne Lösungsmittel im 0,5 dm-Rohr gemessen, $d_4^{20} = 0{,}9308$ dreht $\alpha_D^{20} + 13{,}60°$, $[\alpha]_D^{20} + 29{,}22°$.

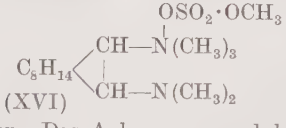
Tetramethylderivat des α-Diamins.

Die Tetramethylbase des α-Diamins entsteht auf gleiche Weise und in gleicher Ausbeute mit denselben Nebenprodukten. Die Base wurde ebenfalls farblos erhalten. Bei 12 mm destilliert sie bei 122°. Die Drehung der freien Base ohne Lösungsmittel ($d_4^{20} = 0{,}9387$), im 0,5 Dezimeterrohr gemessen, beträgt $\alpha_D^{20} + 7{,}86°$, das entspricht $[\alpha]_D^{20} + 16{,}75°$ spezifischer Drehung. Demnach sind diese beiden Tetramethylderivate voneinander verschieden.

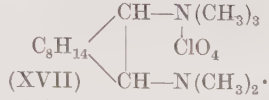
Bei der Destillation des α-Tetramethyl-diamino-camphans bleibt jeweils ein kleiner Rest (1—2 g), der bei 12 mm Druck erst bei 165° als gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit destilliert. In einem Überschuss von Methyljodid gelöst, bildet sie nach längerem Stehen ein krystallisierendes Jodmethylat. Smp. 96°. Nach der Analyse ist der Körper kein Jodmethylat eines Tetramethyl-diamines.

Die freien Tetramethyl-diamine ziehen aus der Luft begierig Kohlendioxyd an. Wir verzichteten deshalb darauf, die Basen selbst zu analysieren und begnügten uns mit den Bestimmungen der unten folgenden Salze und Anlagerungsverbindungen.

Bei beiden Methylierungen lassen sich aus der ausgeätherten, alkalischen Lösung durch weiteren Zusatz von Natriumhydroxyd in starkem Überschuss ca. 10 g eines in Äther und Natronlauge unlöslichen, braunen Öles abtrennen. In Wasser und Alkohol ist der Körper leicht löslich, jedoch nicht zum Krystallisieren zu bringen. Auch aus Tetramethyl-diamin und Dimethylsulfat lässt sich ein Öl erhalten. Das Öl bildet mit 20-proz. Perchlorsäure ein aus Alkohol leicht umkrystallisierbares, weisses, wasserlösliches Perchlorat vom Zersetzungspunkt 225°. Mit dem aus dem Methyljodid-Anlagerungsprodukt der Tetramethylbase erhaltenen quaternären Pentamethyl-diamino-camphan-diperchlorat (s. u.) zeigt es keine Depression. Wir möchten den Körpern deshalb die Formeln

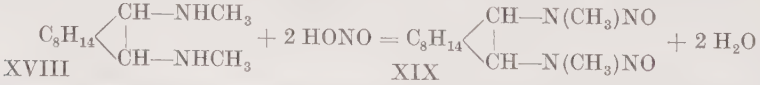

(XVI)

und


(XVII)

zuschreiben. Das Anlagerungsprodukt wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Dimethyl-dinitroso-diamino-camphan.


XVIII XIX

Dieser bei der Methylierung des β-Diamins (siehe oben) als Nebenprodukt erhaltene schwach gelbliche Körper ist in Äther ziemlich schwer löslich, aus Essigester und Alkohol krystallisiert er flechtenartig. Aus Wasser und aus Benzol ist er leicht umkrystallisierbar und bildet dabei fünfseitig-prismatische Krystalle mit Dach, häufig jedoch auch spitze, lange Haare (Nadeln). Smp. 144 bis 146° (*Liebermann*-Reaktion: H^+ tiefblau, OH^- jedoch rosa). Das

gleiche Nitrosamin erhält man auch bei der Methylierung des α-Diamins.

3,450 mg Subst. gaben 0,660 cm³ N_2 (18°, 743 mm)
$C_{12}H_{22}O_2N_4$ Ber. N 22,04 Gef. N 21,94%

Mono-Pikrat des β-Tetramethyl-diamino-camphans.

Mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung fällt man aus der alkoholischen Lösung der Base ein aus Alkohol in schönen hellgelben Plättchen krystallisierendes Pikrat, das sich am Licht rötet und dunkler wird. Bei 161° sintert es, um bei 164° klar zu schmelzen. Das Pikrat des α-Tetramethyl-diamino-camphans schmilzt gleich.

1,665; 2,343 mg Subst. gaben 0,233; 0,320 cm³ N_2 (19°, 733 mm; 18,5°, 733 mm)
$C_{20}H_{31}O_7N_5$ Ber. N 15,45 Gef. N 15,71; 15,43%

Di-Perchlorat des β-Tetramethyl-diamino-camphans.

Mit 60-proz. und 20-proz. Perchlorsäure entsteht unter schwacher Bräunung das in Essigester schwerlösliche Perchlorat. In Wasser löst es sich sofort. Aus Essigester mit einigen Tropfen Sprit krystallisieren regelmässige Prismen, die sich bei 235° zersetzen.

5,542 mg Subst. gaben 0,329 cm³ N_2 (19,5°, 733 mm)
6,436 mg Subst. gaben 4,335 mg AgCl
$C_{14}H_{30}O_8N_2Cl_2$ Ber. N 6,59 Cl 16,68%
Gef. „ 6,68 „ 16,66%

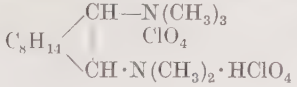
Quaternäres Pentamethyl-β-diamino-camphan-monojodid (Formel V).

3 g frisch destillierte β-Tetramethyl-base mit 2 cm³ Methyljodid (zwei Mol + Überschuss) geschüttelt, geben erst nach zwölf Stunden einen Niederschlag, der bei längerem Stehen zu krystallisieren beginnt. Er wird mit absolutem Äther gründlich durchgewaschen und aus Essigester oder besser aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper bildet anscheinend rhombische Prismen, die sich bei 218° unter Aufschäumen zersetzen. In Wasser löst er sich klar, jedoch langsam. Eine 5-proz. Lösung in einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Wasser ($d_4^{20} = 0{,}9423$) dreht im Dezimeterrohr + 0,15°; $[\alpha]_D^{20} + 3{,}3°$.

Aus α-Diamin dargestelltes Salz schmilzt bei 217° unter Zersetzung und gibt mit dem Ersteren keine Depression, die Krystalle legen sich wie sechsseitige Platten zu Kreuzen zusammen. Es scheint mit dem β-Derivat identisch zu sein, denn eine 5-proz. Lösung in Wasser + Alkohol 1:1 ($d_4^{20} = 0{,}9419$) dreht im Dezimeterrohr + 0,17°; $[\alpha]_D^{20} + 3{,}7°$.

4,752 mg Subst. gaben 8,580 mg CO_2 und 3,690 mg H_2O
5,460; 3,845 mg Subst. gaben 0,356; 0,259 cm³ N_2 (17,5°, 742 mm; 18°, 723 mm)
5,865 mg Subst. gaben 3,735 mg AgJ
$C_{15}H_{31}N_2J$ Ber. C 49,16 H 8,53 N 7,67 J 34,66%
Gef. „ 49,24 „ 8,69 „ 7,51; 7,52 „ 34,43%

20-proz. Perchlorsäure macht daraus Jodwasserstoff frei und bildet ein in Alkohol relativ schwer lösliches Di-Perchlorat, das sich bei 225° zersetzt und würfelig krystallisiert.



XVII

3,560 mg Subst. gaben 0,196 cm³ N_2 (16°, 742 mm)
4,460 mg Subst. gaben 2,890 mg AgCl
$C_{15}H_{32}O_8N_2Cl_2$ Ber. N 6,38% Cl 16,15
Gef. „ 6,35% „ 16,03

Anlagerung von Bromessigester an Tetramethyl-β-diamino-camphan. Bromhydrat des einfachen Betainesters der β-Tetramethylbase (Monoglycinester-Hydrobromid) (Formel IV).

Man lässt 3 g (zwei Mol) frisch destillierte β-Tetramethylbase mit 3 cm³ (zwei Mol) Bromessigester einige Tage stehen und schüttelt die Mischung von Zeit zu Zeit. Die Reaktionsmasse wird zähflüssig, erstarrt jedoch nicht vollkommen. Nach der Reinigung mit absolutem Äther bleiben 4 g Glycinester zurück.

Es werden ebenfalls nur 4 g erhalten, wenn man die gleichen Mengen in absolutem Benzol in einer Stöpselflasche drei Stunden auf 100° erhitzt. Um das Anlagerungsprodukt zu reinigen, wird es nach dem Vertreiben des Lösungsmittels mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung ausgeäthert. Das Wasser wird im heizbaren Exsikkator über Phosphorpentoxyd vollständig entfernt. Der kolophoniumartige Rückstand beginnt erst nach langem Stehen im Exsikkator würfelförmig zu krystallisieren. Der Ester wird von Anfang an weiss und körnig erhalten, wenn man das beinahe erstarrte Anlagerungsprodukt unter Calciumchlorid-Abschluss mit absolutem Äther im *Soxhlet* extrahiert. Das Hydrobromid sintert bei 159° und schmilzt klar bei 170°. Die 10-proz. wässrige Lösung ($d_4^{20} = 1{,}0200$) dreht im 0,5 dm-Rohr + 1,46°. $[\alpha]_D^{20} + 28{,}63°$.

Das ebenso dargestellte α-Monoglycinester-hydrobromid sintert bei 155° (Smp. 170°) und dreht in 9,68-proz. wässriger Lösung ($d_4^{20} = 1{,}0200$) im 1 dm-Rohr + 1,57°. $[\alpha]_D^{20} + 15{,}91°$. Es ist somit vom β-Derivat verschieden.

β-Derivat:

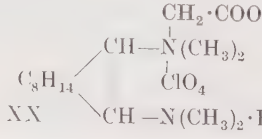
2,395 mg Subst. gaben 0,147 cm³ N_2 (17°, 742 mm)
4,510 mg Subst. gaben 2,170 mg AgBr
$C_{18}H_{35}O_2N_2Br$ Ber. N 7,16 Br 20,43%
Gef. „ 7,05 „ 20,47%

α-Derivat:

5,520 mg Subst. gaben 0,367 cm³ N_2 (24°, 735,5 mm)
8,085 mg Subst. gaben 3,930 mg AgBr
$C_{18}H_{35}O_2N_2Br$ Ber. N 7,16 Br 20,43%
Gef. „ 7,39 „ 20,70%

Mit Bromessigester im Überschuss längere Zeit stehengelassen oder erwärmt, entsteht keine zweite Anlagerungsverbindung.

Di-perchlorat des β-Monoglycinesters.



Das Glycinester-hydrobromid entwickelt beim Übergiessen mit Perchlorsäure Nebel von Bromwasserstoff. Dabei entsteht ein weisser, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Körper, der, aus Alkohol umkrystallisiert, gleichförmige Würfelchen bildet, die bei 170° schmelzen und sich bei 208° zersetzen. Die bei 100° sowie die in der Kälte hergestellten Ester, geben das gleiche Reaktionsprodukt.

Kalt dargestellt:

6,520 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N_2 (22°, 744 mm)
7,150 mg Subst. gaben 4,000 mg AgCl

Warm dargestellt:

4,525 mg Subst. gaben 0,223 cm³ N_2 (16°, 731 mm)
5,401 mg Subst. gaben 3,029 mg AgCl

$C_{18}H_{36}O_{10}N_2Cl_2$ Ber. N 5,48 Cl 13,87
Gef. „ 5,68 „ 13,84 (kalt darg.)
„ 5,60 „ 13,87 (warm darg.)

Betain aus Tetramethyl-β-diamino-camphan (Formel VI).

4 g β-Glycinester-hydrobromid werden mit (aus 8 g Silbernitrat und 47 cm³ 1-n. Natronlauge) frisch dargestelltem Silberoxyd im Kölbchen mit Wasser eine Stunde geschüttelt, worauf die Lösung vom Silberbromid und vom überschüssigen Silberoxyd abgesaugt wird. Beim weitern Eindampfen im heizbaren Exsikkator unter vermindertem Druck wird jeweils, wenn sich neu abgeschiedenes Silber zeigt, nochmals filtriert.

Schliesslich bleibt eine farblose, kolophoniumartige Masse zurück, die alkalisch reagiert und frei ist von Silberion und Chlorion. Die Masse wird zerkleinert und im Vakuum mit vorgeschaltetem Phosphorpentoxyd-Rohr längere Zeit bei 30—40° getrocknet. Es bleiben 2,6 g Betain (das ist eine Ausbeute von 90%) als weisses Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei 177°. α_D^{20} in Wasser (10%) ist + 0,540 ($d_4^{20} = 1{,}0127$) gemessen im 0,5 Dezimeterrohr. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ + 10,665° ist also um 18° niedriger als die des Bromids.

4,451 mg Subst. gaben 10,980 mg CO_2 und 4,270 mg H_2O
4,336 mg Subst. gaben 10,680 mg CO_2 und 4,110 mg H_2O
5,060 mg Subst. gaben 0,432 cm³ N_2 (18°, 737 mm)

$C_{16}H_{30}O_2N_2$ Ber. C 68,02 H 10,71 N 9,93%
Gef. „ 67,82; 67,18 „ 10,73; 10,61 „ 9,71%

Das Betain der α-Base erhielten wir ebenso als weisses hygroskopisches Pulver, das bei 176° klar schmilzt. Eine 10-proz. wässrige Lösung dreht im Dezimeterrohr α_D^{20} + 0,55° ($d_4^{20} = 1{,}0130$), das entspricht der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{20}$ + 5,6°. Das Bromid hat eine um 10,3° höhere spezifische Drehung.

8,690 mg Subst. gaben 0,752 cm³ N_2 (23°, 743 mm)
$C_{16}H_{30}O_2N_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 9,76%

Frl. Dr. *M. Schaerer* danken wir bestens für die Ausführung der Analysen und der Polarisationen.

Curriculum vitae.

Ich, *Paul Bohny*, wurde am 15. April 1911 in Sissach geboren als Sohn des Emil Bohny, Baumeister in Sissach, von Zunzgen (Baselland), und seiner Gattin Klara Elisabeth, geb. Gernet.

Ich besuchte die Primarschule in Sissach, die Bezirksschule Böckten und die obere Realschule in Basel. Im April 1929 erhielt ich das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren.

Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Vor ihm legte ich im Februar 1932 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie ab.

Vom Sommersemester 1932 an war ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit organischen Arbeiten beschäftigt und bestand im Juli 1933 das Vorexamen in organischer Chemie.

Mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit, die auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe entstand, war ich von November 1934 bis März 1936 beschäftigt.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. Baumgarten, A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, R. Dörr, S. Edlbacher, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, M. Geiger, A. Hagenbach, H. Hunziker, A. Janner, F. Leuthardt, E. Miescher, E. Rothlin, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, G. Senn, H. Veillon†, M. Wehrli.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen, meinen bleibenden Dank auszusprechen.